

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年12月 6日

出願番号

Application Number: 特願2002-355936

[ST.10/C]:

[JP2002-355936]

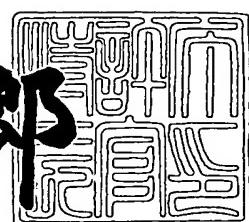
出願人

Applicant(s): 川鉄鉱業株式会社

2003年 3月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3017359

【書類名】 特許願
 【整理番号】 KKJ02022
 【提出日】 平成14年12月 6日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 4/58
 H01M 4/02
 H01M 4/04
 C03C 3/00
 C03C 27/00
 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池
 【請求項の数】 11
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社
 技術研究所内
 【氏名】 浜野 嘉昭
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社
 技術研究所内
 【氏名】 近内 秀文
 【特許出願人】
 【識別番号】 000200301
 【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100079175
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小杉 佳男
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100094330

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 正紀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006840

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000423

【包括委任状番号】 9107355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{Al}_e\text{O}_x$ で表される複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

但し、

$$a/(b+c) : 1.0 \sim 1.2$$

$$b/(b+c) : 0.5 \sim 0.95$$

$$c/(b+c) : 0.05 \sim 0.5$$

$$d/(b+c) : 0.0005 \sim 0.01$$

$$e/(b+c) : 0.01 \sim 0.1$$

$$b+c = 1$$

x : 特定しない

である。

【請求項2】 前記複合酸化物の粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されていることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】 前記複合酸化物の粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】 前記複合酸化物の粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されると共に、粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項5】 前記酸化物非晶質相の構成成分が、Li、Na、K、Si、Ba、B、P及びAlからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素の酸化物であることを特徴とする請求項2～4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項6】 全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_x$ で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池用正極材料

但し、

M : Na、K、Si、B、P及びAlからなる群から選ばれた1種又は
2種以上の元素

a / (b + c) : 1. 0 ~ 1. 2

b / (b + c) : 0. 5 ~ 0. 95

c / (b + c) : 0. 05 ~ 0. 5

d / (b + c) : 0. 0005 ~ 0. 01

e / (b + c) : 0. 01 ~ 0. 1

f / (b + c) : 0. 01 以下 (0を含まない)

b + c = 1

x : 特定しない

である。

【請求項7】 Li-Ni-Co-O系原料に、Ba及びAl原料を加えて焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項8】 Li-Ni-Co-O原料にBa原料、Al原料及び酸化物非晶質相を形成する原料を加えて焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項9】 Li-Ni-Co-O原料にBa及びAl原料を加えて焼成した後に、さらに酸化物非晶質相を形成する原料を混合して再度焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項10】 Li-Ni-Co-O原料にBa原料、Al原料及び酸化物非晶質相を形成する原料を加えて焼成した後に、さらに酸化物非晶質相を形成する原料を混合して再度焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項11】 請求項1~6記載のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料からなる正極を備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム電池に関し、さらに詳しくは、Li-Ni-Co-Ba-O系の組成を有するリチウム二次電池用正極材料に改善を加えた新規な材料、その製造方法、及びこの新規な材料を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池用正極材料は種々の改善が加えられ、高容量の二次電池用正極材料としてLi-Ni-Co-O系又は、Li-Ni-Co-Ba-O系の組成を有する材料がある。

【0003】

一例を挙げると、化学式 $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ で表される化合物である正極活物質がある。

【0004】

但し、A：ストロンチウムもしくはバリウム、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素

B：Niを除く少なくとも1種の遷移金属元素

X：Aの総モル数を表し、 $0 < X \leq 0.10$

Y：Bの総モル数を表し、 $0 < Y \leq 0.30$

a： $-0.10 \leq a \leq 0.10$

b： $-0.15 \leq b \leq 0.15$

である（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、化学式 $Li_{1-X-a} A_X Ni_{1-Y-b} B_Y O_2$ で表される化合物からなる正極活物質であり、かつ、該正極活物質が平均粒径 $0.01\mu m$ 以上、 $5.0\mu m$ 以下である一次粒子の凝集体である二次粒子を形成しており、該二次粒子の平均粒径が $5.0\mu m$ 以上、 $50\mu m$ 以下である正極活物質がある。

【0006】

但し、

A : ストロンチウムまたはバリウム

B : 少なくとも 1 種の遷移金属元素

X : X はストロンチウムまたはバリウムの総モル数、 $0 < X \leq 0.10$

Y : Ni 以外の全遷移金属元素の総モル数 $0 < Y \leq 0.30$

a : $-0.10 \leq a \leq 0.10$

b : $-0.15 \leq b \leq 0.15$

である（例えば、特許文献2参照。）。

【0007】

これらの材料は、サイクル特性が、優れているが、熱安定性や容量、レート特性、充放電効率については言及していない。

【0008】

本発明者らは、リチウム二次電池用正極材料について研究を進め、上記技術と同様の Li-Ni-Co-Ba-O 系の技術に対して、Ba 量にさらに検討を加え、Ba 含有量の狭い範囲において、熱安定性が高く、容量の大きい材料を提案している（例えば、特許文献3参照。）。

【0009】

【特許文献1】

特開平9-17430号公報（第2-8頁）

【特許文献2】

特開平10-79250号公報（第2-7頁）

【特許文献3】

特願2001-173285号出願（第3-11頁）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記リチウム二次電池用正極材料の特性の改善について鋭意研究を進めた結果、さらに優れた特性を有する材料を開発するに至った。

【0011】

本発明は、このような優れた性能を有する新規なリチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{Al}_e\text{O}_x$ で表される複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

但し、

$$\begin{aligned} a/(b+c) &: 1.0 \sim 1.2 \\ b/(b+c) &: 0.5 \sim 0.95 \\ c/(b+c) &: 0.05 \sim 0.5 \\ d/(b+c) &: 0.0005 \sim 0.01 \\ e/(b+c) &: 0.01 \sim 0.1 \\ b+c &= 1 \\ x &: \text{特定しない} \end{aligned}$$

である。

【0013】

$\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系複合酸化物に Al を $0.01 \sim 0.1$ モル配合することによって、充放電操作時に正極材内部又は表面における Li イオン拡散速度を向上させることにより、大電流における電池作用時でも容量の低下を防ぐ効果が認められる。このため、自動車用などのリチウム二次電池に必要な出力特性の向上を期待することができる。

【0014】

また、前記複合酸化物粒子に酸化物非晶質相が分散していると、導電材とのなじみがよく、電解液の浸透性を良くし、放電容量、充放電効率の向上に効果があると思われる。また、充放電操作による膨張収縮時でも正極材の崩壊を防ぐことにより、サイクル特性の改善が可能になったと考えられる。さらに電極製造工程においてゲル化防止や電極密度の向上にも効果があると思われる。

【0015】

前記酸化物非晶質相の構成成分が、 Li 、 Na 、 K 、 Si 、 Ba 、 B 、 P 及び Al からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素の酸化物であると、容易に酸化物非晶質相を形成させることができ好ましい。

【0016】

さらに、本発明のリチウム二次電池用正極材料を総合すると、全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_x$ で表される複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。但し、ここで

M : N a、K、S i、B、P及びA lからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素

$$a / (b + c) : 1.0 \sim 1.2$$

$$b / (b + c) : 0.5 \sim 0.95$$

$$c / (b + c) : 0.05 \sim 0.5$$

$$d / (b + c) : 0.0005 \sim 0.01$$

$$e / (b + c) : 0.01 \sim 0.1$$

$$f / (b + c) : 0.01 \text{以下} (0 \text{を含まない})$$

$$b + c = 1$$

x : 特定しない

である。

【0017】

以上のリチウム二次電池用正極材料は、次の本発明方法によって製造することができる。

- (a) $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系原料に、Ba及びA l原料を加えて焼成する。
- (b) 前記(a)の原料にさらに酸化物非晶質相を形成する成分を混合して焼成する。このことによって粉末の内部に酸化物非晶質相が分散したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。
- (c) 前記(a)で焼成した後に、さらに酸化物非晶質相を形成する成分を混合して再度焼成する。このことによって粉末の表面に酸化物非晶質相が分散して生成したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。
- (d) 前記(b)で焼成した後に、さらに酸化物非晶質相を形成する成分を混合して再度焼成することによって、粉末の内部及び表面に酸化物非晶質相が分散したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0018】

なお、本発明は、以上のいずれかのリチウム二次電池用正極材料から構成された正極を備えたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明は、Li-Ni-Co-Ba-O系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、

- (A) さらにAlを含有していること
- (B) 粒子内部に酸化物非晶質相が混合されていること
- (C) 粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていること
- (D) 粒子内部及び表面に酸化物非晶質相が形成されていること

を特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

【0020】

Alは、適量を配合することによって、Li-Ni-Co-Ba-O系結晶内でLiイオンの拡散速度を向上する効果があると考えられるので、出力特性やレート特性の改善が可能である。

【0021】

また、酸化物非晶質相の作用は、必ずしも明らかではないが、酸化物非晶質相は、導電材とのなじみが良く、電解液の浸透性をよくし、放電容量の向上に効果があると思われる。また、充放電操作によるLi-Ni-Co-Ba-Al-O系複合酸化物結晶の膨張収縮時でも正極材の崩壊を防ぐことにより、サイクル特性の改善が可能となったと考えられる。さらに電極製造工程において、ゲル化防止や電極密度の向上にも効果があると思われる。

【0022】

Li、Na、K、Si、Ba、B、P及びAl等の酸化物非晶質生成元素は、必ずしも全量が酸化物非晶質生成物となる必要はなく、その一部はLi-Ni-Co-Ba-Al-O系結晶内に混入していても構わない。

【0023】

酸化物非晶質相の組成としては、Li、Na、K、Si、Ba、B、P及びAlからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素とする。ガラス相を形成する

元素としては、これ以外にもあるが、例えば、Ca、Mg、Zn、Ti、Sr、Zr、S、Fe、Ge、As、W、Mo、Te、Fなどの酸化物系ガラスを含む。上記Li～Alから成る群から選ばれた1種または2種以上を含むものにその他のものが複合されているものも含む。

【0024】

以下数値限定理由を説明する。

【0025】

本発明は、従来から知られているLi-Ni-Co-Ba-O系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末に改善を加えたものである。

【0026】

なお、以下の数値は本発明のリチウム二次電池用正極材料である複合酸化物の全体構成を $Li_aNi_bCo_cBa_dAl_eO_x$ 又は $Li_aNi_bCo_cBa_dAl_eM_fO_x$ と表したときに、NiとCoの合計が1モル（すなわち $b+c=1$ ）としたときのそれぞれの成分のモル数を示す。

【0027】

Liは、1.0～1.2モルとする。Liが少ないとリチウム欠損が多い結晶構造となり、容量が低下する。多すぎると水和物や炭酸化物を生成し、電極製造時にゲル化状態となりハンドリング性が劣化するため1.0～1.2モルの範囲とする。

【0028】

Coは、二次電池として適正な特性を發揮し、熱安定性を高め、高い放電容量を維持するために、0.05～0.5モルとする。

【0029】

Baは、熱安定性を向上させるために、0.0005～0.01モルを含有させる。この範囲外では適正な熱安定性を得ることが困難である。

【0030】

Alは0.01～0.1モルとする。0.01モル未満であると、Liイオン拡散の効果が少なく、0.1モルを超えて配分すると容量の低下を招くので0.01～0.1モルに限定した。

【0031】

必要に応じて添加される酸化物非晶質相は、0.01モル以下とする。酸化物非晶質相は、導電材とのなじみが良く、電解液の浸透性を良くする。また、充放電操作によるLi-Ni-Co-Ba-Al-O系複合酸化物結晶の膨張収縮時でも正極材の崩壊を防ぐ。さらに電極製造工程においてゲル化防止や電極密度の向上にも効果があると思われる。0.01モルより多く添加すると、主に放電容量の低下を招くため、0.01モル以下にするのが望ましい。

【0032】

Li-Ni-Co-Ba-Alの複合酸化物を製造するのに用いる原料としては、酸化物又は合成時の焼成反応により酸化物となるものを用いることができる。

【0033】

Li源としては、水酸化物、硝酸塩等が好ましい。

【0034】

Ni源とCo源としても酸化物、水酸化物、硝酸塩等を利用することができるが、NiとCoとの均一な混合が重要となるため、例えば、湿式溶液合成法によるNi-Co-(OH)₂が特に好ましい。そのNi-Co-(OH)₂は、Co/(Ni+Co)のモル比が0.05~0.5で、平均粒径が5~20μmの二次粒子で、タップ密度が1.8g/cm³以上であることが好ましい。このNi-Co-(OH)₂の形状は焼成反応後のLi-Ni-Co-Ba-Al複合酸化物の形状にも反映される。

【0035】

Ba源としては、水酸化物、硝酸塩等を用いる。

【0036】

Al源は酸化物、水酸化物、硝酸塩等が好ましい。

【0037】

また、本発明は、さらに、Li-Ni-Co-Ba-Al-O系原料に、酸化物非晶質相を形成する成分を混合して焼成するか、又は、Li-Ni-Co-Ba-Al-O系原料を焼成した後に、さらに酸化物非晶質相を形成する成分を混

合して再度焼成する。こうすると、粉末の内部に酸化物非晶質相が分散しているか又は粉末の表面に酸化物非晶質相が付着したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0038】

また、Li-Ni-Co-Ba-Al-O系原料に、酸化物非晶質相を形成する成分を混合して焼成した後、さらに酸化物非晶質相を形成する成分を加えて再度焼成すると粒子の内部及び表面に酸化物非晶質相を生成したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0039】

生成した酸化物非晶質相は、Li-Ni-Co-Ba-Al-O系原料の粒子中又は表面に不均一に点々と散在している。

【0040】

Li、Na、K、Si、Ba、B、P及びAl等の1種以上から成る酸化物系非晶質相を形成するための原料は、酸化物又は焼成により酸化物となるものを適用することができる。

【0041】

Li、Na、K、Baの硝酸塩は、焼成時において反応性が強く、非晶質相の形成を助けることと、酸化力も強いことから、主体のLi-Ni-Co-Ba-Al-O用化合物に結晶構造的な欠損を与えないことから、正極剤として活性な特性が得られるので好適であるが、これに限定するものではない。

【0042】

また、Si、AlについてはBET比表面積が100m²/g以上の非晶質の微粒子が好適であるが、これに限定されるものではない。

【0043】

なお、Li、Na、K、Si、Ba、B、P及びAl等の1種以上から成る酸化物系非晶質相は本発明の正極材料粉末として有効に作用するものである。この酸化物系非晶質相を形成するためには、上記の原料を用いることができるが、一度作成したガラスを粉碎したガラスパウダーを添加することも可能である。

【0044】

形成させる酸化物非晶質相の種類により、焼成温度は適宜選択するが、主体としているLi-Ni-Co-Ba-Al-O系複合酸化物の特性を劣化させないように、焼成は900°C以下の酸化雰囲気であることが好ましい。

【0045】

(実施例1)

原料のNi源とCo源として、それぞれ、 $Co/(Ni+Co) = 0.1, 0.2, 0.3$ のモル比に調整された3種のNi-Co-(OH)₂を湿式溶液合成法によって作製した。その他の出発原料は、市販の薬品を使用した。それ

Li源には、LiOH·H₂O

Na源には、NaNO₃

K源には、KNO₃

Ba源には、Ba(NO₃)₂

B源には、H₃BO₃

Al源には、Al(NO₃)₃·9H₂O

Si源には、SiO₂

P源には、P₂O₅

を用いた。なお、SiO₂には非晶質の微粒子を用いた。

【0046】

これらの出発原料を選択し、目的の配合組成になるように秤量後、十分に混合し、焼成用の原料とした。焼成は酸素雰囲気で行い、まず400°Cで4時間保持し、主に原料中の水分を除去した後、5°C/分の昇温速度で表1に示す焼成温度と時間を保持し、冷却後炉内から焼成物を取り出した。取り出した焼成物を解碎し、正極材料粉末を得た。得られた粉末はレーザー解析法の粒度分布測定と化学分析を行った。粒度分布測定による平均粒度と化学分析値から、Ni+Co=1に対応する各元素のモル比を併せて表1に示す。

【0047】

次に、これらからリチウム二次電池用正極を製作し、後述のように電池特性を評価し、表2に示した。

【0048】

(比較例)

配合組成の変更以外は、原料の種類、焼成工程は実施例と同様に行った。

【0049】

表1、表2に実施例と同様に成分、電池特性を示した。

【0050】

【表1】

| No. | 焼成温度 (°C) | 保持時間 (Hr) | 全体組成 | 平均粒径 (μm) |
|-----|--------------|--------------|---|--------------|
| 実施例 | 1 750 | 8 | Li _{1.14} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} Al _{0.04} | 14.3 |
| | 2 800 | 5 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} Al _{0.03} Si _{0.007} | 14.5 |
| | 3 775 | 6 | Li _{1.09} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.007} Al _{0.08} Si _{0.005} | 15.8 |
| | 4 725 | 10 | Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.001} Al _{0.03} P _{0.005} | 15.7 |
| | 5 800 | 5 | Li _{1.05} Ni _{0.7} Co _{0.3} Ba _{0.003} Al _{0.03} B _{0.006} | 10.3 |
| | 6 775 | 10 | Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} Al _{0.03} Na _{0.004} Si _{0.004} | 16.1 |
| 比較例 | 7 750 | 6 | Li _{1.09} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.005} Al _{0.04} K _{0.006} B _{0.003} | 8.3 |
| | 1 775 | 6 | Li _{0.99} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.002} Sr _{0.001} | 15.1 |
| | 2 800 | 5 | Li _{1.02} Ni _{0.8} Co _{0.2} | 15.3 |
| | 3 750 | 8 | Li _{0.98} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.02} | 8.5 |
| | 4 775 | 10 | Li _{1.01} Ni _{0.9} Co _{0.1} Sr _{0.01} Ba _{0.01} | 8.1 |
| | 5 750 | 8 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Al _{0.04} | 14.2 |
| | 6 750 | 7 | Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} | 14.1 |

【0051】

【表2】

| No. | 全體組成 | 放電容量 (mAh/g) | 充放電効率 (%) | レート特性 (%) | サイクル特性 (%) | 出力特性 (W/E) | 針さし試験 |
|-----|---|-----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-------|
| 1 | Li _{1.14} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} Al _{0.04} | 180 | 90.1 | 92.3 | 93.4 | 14.2 | 合格 |
| 2 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} Al _{0.03} Si _{0.007} | 181 | 90.2 | 91.4 | 94.2 | 12.8 | 合格 |
| 3 | Li _{1.09} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.007} Al _{0.08} Si _{0.005} | 182 | 90.8 | 91.9 | 93.5 | 13.3 | - |
| 実施例 | | | | | | | |
| 4 | Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.001} Al _{0.03} P _{0.005} | 180 | 91.1 | 91.5 | 95.0 | 13.7 | - |
| 5 | Li _{1.05} Ni _{0.7} Co _{0.3} Ba _{0.003} Al _{0.03} B _{0.006} | 180 | 91.3 | 91.4 | 94.2 | 13.5 | - |
| 6 | Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} Al _{0.03} Na _{0.004} Si _{0.004} | 181 | 91.2 | 91.4 | 93.5 | 13.0 | 合格 |
| 7 | Li _{1.09} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.005} Al _{0.04} K _{0.006} Ba _{0.003} | 180 | 90.5 | 91.5 | 93.4 | 13.2 | - |
| 比較例 | | | | | | | |
| 1 | Li _{0.99} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.002} Sr _{0.001} | 180 | 85.2 | 84.1 | 90.4 | 6.8 | 合格 |
| 2 | Li _{1.02} Ni _{0.8} Co _{0.2} | 188 | 83.5 | 81.5 | 80.7 | 3.5 | 不合格 |
| 3 | Li _{0.98} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.02} | 160 | 84.2 | 82.8 | 82.7 | 6.5 | 不合格 |
| 4 | Li _{1.01} Ni _{0.9} Co _{0.1} Si _{0.01} Ba _{0.01} | 162 | 85.6 | 82.7 | 81.9 | 5.9 | 不合格 |
| 5 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Al _{0.04} | 172 | 89.2 | 90.1 | 88.7 | 8.5 | 不合格 |
| 6 | Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} | 180 | 86.4 | 85.5 | 90.1 | 7.1 | 合格 |

【0052】

(実施例2)

実施例1 N o. 1 で使用した原料及び同様の焼成方法により、初期生成物を得た。その初期生成物に表3に示す添加成分を加え、酸素雰囲気で再度焼成し、解碎後、正極材料粉末を得た。レーザー回折から平均粒径を求め、化学分析から各元素のモル比を求め表3に示す。

【0053】

N o. 8 - N o. 1 1 は粒子の表面に酸化物非晶質相を形成したものであり、N o. 1 2 - N o. 1 3 は粒子の表面と内部に酸化物非晶質相が形成されているものである。

【0054】

次に、これらからリチウム二次電池用正極を製作し、後述のように電池特性を評価し、表4に示した。

【0055】

【表3】

| No. | 初期焼成 | | | 再焼成 | | | 最終生成物 | |
|-----|---------------------|--------------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------|---|---------------------------|
| | 配合組成 | 焼成溫度 (°C) | 保持時間 (Hr) | 添加成分 | 焼成溫度 (°C) | 保持時間 (Hr) | 全体組成 | 平均粒徑 (μm) |
| 8 | Li-Ni-Co-Ba-Al-O | 775 | 3 | Al ₂ O ₃ | 600 | 5 | Li _{1.07} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.003} Al _{0.06} | 8.2 |
| 9 | Li-Ni-Co-Ba-Al-O | 750 | 5 | SiO ₂ | 500 | 4 | Li _{1.08} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.005} Al _{0.06} Si _{0.005} | 8.4 |
| 10 | Li-Ni-Co-Ba-Al-O | 725 | 7 | P ₂ O ₅ | 600 | 3 | Li _{1.11} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.006} Al _{0.04} P _{0.006} | 15.1 |
| 11 | Li-Ni-Co-Ba-Al-O | 750 | 5 | H ₃ BO ₃ | 750 | 2 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.007} Al _{0.02} B _{0.008} | 15.8 |
| 12 | Li-Ni-Co-Ba-Al-Si-O | 800 | 10 | NaNO ₃ | 700 | 1 | Li _{1.11} Ni _{0.8} Co _{0.3} Ba _{0.003} Al _{0.02} Na _{0.005} Si _{0.004} | 15.6 |
| 13 | Li-Ni-Co-Ba-Al-B-O | 800 | 10 | KNO ₃ | 775 | 2 | Li _{1.14} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.006} Al _{0.03} K _{0.004} B _{0.005} | 15.5 |

【0056】

【表4】

| No. | 全 体 組 成 | 放電容量 (mAh/g) | 充放電効率 | レート特性 (%) | サイクル特性 (%) | 出力特性 (W/g) | 釘さし試験 |
|-----|---|-----------------|-------|--------------|---------------|---------------|-------|
| 8 | Li _{1.07} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.003} Al _{0.06} | 184 | 90.9 | 92.5 | 92.7 | 13.1 | - |
| 9 | Li _{1.08} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.005} Al _{0.06} Si _{0.005} | 185 | 91.3 | 93.1 | 92.3 | 12.9 | 合格 |
| 10 | Li _{1.11} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.006} Al _{0.04} P _{0.006} | 184 | 90.2 | 92.8 | 92.2 | 13.4 | - |
| 11 | Li _{1.12} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.007} Al _{0.02} B _{0.008} | 184 | 90.8 | 92.9 | 92.4 | 13.8 | 合格 |
| 12 | Li _{1.11} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} Al _{0.02} Na _{0.005} Si _{0.004} | 185 | 90.8 | 93.0 | 94.2 | 13.6 | - |
| 13 | Li _{1.14} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.006} Al _{0.03} K _{0.004} B _{0.005} | 184 | 91.4 | 92.7 | 93.9 | 13.6 | 合格 |

【0057】

次に電池特性の評価方法を以下に示す。実施例、比較例で得られたリチウム二次電池用正極材料粉末90質量%と、アセチレンブラック5質量%及びポリフッ化ビニリデン5質量%に、N-メチル-2-ピロリドンを添加し、充分混練した後、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのアルミニウム集電体にて塗布・乾燥したものをロール型プレスで厚み $80\text{ }\mu\text{m}$ になるように加圧し、直径14mmに打ち抜きしたものを150°Cにて15時間真空乾燥して正極電極とした。負極材料にはリチウム金属シートを用い、セパレータはポリプロピレン製多孔質膜を用いた。非水溶媒電解液には、エチレンカーボネート(EC)／ジメチルカーボネート(DMC)との体積比1:1の混合溶液1リットルにLiPF₆を1モル溶解したものを用いた。アルゴン置換したグローブボックス内にて試験セルに組み立てた。1.0mA/cm²の定電流密度にて3.0~4.2Vの間で充放電測定を行い、放電容量と充放電効率を求めた。レート特性の測定では、さらに5.0mA/cm²の定電流密度にて3.0~4.2Vで充放電測定を行い次式により算出した。

【0058】

$$\text{レート特性 (\%)} = \{ ((5.0\text{ mA}/\text{cm}^2\text{での放電容量値}) \\ / (1.0\text{ mA}/\text{cm}^2\text{での放電容量値})) \times 100 \}$$

サイクル特性は、同様の試験セルに組み立て、5.0mA/cm²の定電流密度にて3.0~4.2Vの間で充放電測定を行い、100サイクルまで測定し、次式により算出した。

【0059】

$$\text{サイクル特性 (\%)} = \{ ((100\text{ サイクル目の放電容量値}) \\ / (1\text{ サイクル目の放電容量値})) \times 100 \}$$

出力特性の測定方法は以下の通りである。実施例、比較例で得られたリチウム二次電池用正極材料粉末90質量%と、アセチレンブラック5質量%及びポリフッ化ビニリデン5質量%に、N-メチル-2-ピロリドンを添加し、充分混練した後、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのアルミニウム集電体にて塗布・乾燥したものをロール型プレスで厚み $65\text{ }\mu\text{m}$ になるように加圧し、直径10mmに打ち抜きしたものを150°Cにて15時間真空乾燥して正極電極とした。負極材料にはリチウム金属シ

ートを用い、セパレータはポリプロピレン製多孔質膜を用いた。非水溶媒電解液には、エチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）との体積比1：1の混合溶液1リットルにLiPF₆を1モル溶解したものを用いた。アルゴン置換したグローブボックス内にて試験セルに組み立てた。1.0mA/cm²の定電流密度にて8時間、4.25Vまで定電流低電圧充電を行った後、1.0mA/cm²の定電流密度にて2.5Vまで放電を行ったときの放電深度50%において、電流密度3.0、6.0、9.0mA/cm²で10秒間放電したときの電圧を測定し、IV直線を求めた。IV直線より内部抵抗Rと開放電圧V₀を求め、正極電極における活物質質量をmとして出力特性W/gを次式から算出した。

【0060】

$$W/g = V_0 \times 2.5 / R / m$$

釘さし試験用電池は下記のように試作を行った。

【0061】

実施例1で合成したリチウム二次電池用正極材料粉89質量%と、アセチレンブラック4質量%及びポリフッ化ビニリデン5質量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを添加し、充分混練した後、20μm厚みのアルミニウム集電体にて塗布・乾燥・加圧して作製した。負極はカーボンブラック92質量%、アセチレンブラック3質量%及びポリフッ化ビニリデン5質量%に、N-メチル-2-ピロリドンを添加し、充分混練した後、14μm厚みの銅集電体にて塗布・乾燥・加圧して作製した。正極及び負極のそれぞれの電極厚みは75μm及び100μmであった。電解液には、エチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）との体積比1：1の混合溶液1リットルにLiPF₆を1モル溶解したもので、セパレータはポリプロピレン製多孔質膜、アルミニウムラミネート外装缶を用いて、60mm×35mm×厚み4mm寸法の角形電池を試作した。160mAの電流値で4.2Vまで充電し、同じ電流値で3.0Vまで放電容量を測定した結果、780mA·hであった。

【0062】

実施例No.4、9、11および13と比較例2、5、6もこれと同じ方法で

、各条件で合成したリチウム二次電池用正極材料粉末について電池を作製した。

【0063】

釘さし試験は電池を160mA電流値で、4.2Vまで定電流、定電圧にて8時間充電した後、電池の中央部に直径2.5mmの釘を15mm／秒の速度で貫通させ、この時の電池の状態を観察した。発煙、発火、破裂がない場合は合格とし、発煙、発火などが認められたときは不合格とした。

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば、安全性が高く容量が大きく、出力特性およびレート特性に優れ、充放電効率の高いリチウム二次電池用正極材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性が高く容量が大きく、レート特性に優れ、充放電効率の高いリチウム二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極材料は、 Li-Ni-Co-Ba-O 系原
料にさらにAlを加えたもの、さらに酸化物非晶質相を加えたものである。全体
組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_x$ で表される複合酸化物で、M: Li、
Na、K、Si、Ba、B、P及びAlからなる群から選ばれた1種以上の元素
、a: 1.0~1.2モル、b: 0.5~0.95モル、c: 0.05~0.5
モル、d: 0.0005~0.01モル、e: 0.01~0.1モル、f: 0.
01モル以下(0を含まない)である。

【選択図】 図なし

出願人履歴情報

識別番号 [000200301]

1. 変更年月日 1998年12月25日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都台東区蔵前2丁目17番4号

氏 名 川鉄鉱業株式会社